

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L14 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN

AN 1991:248849 CAPLUS

DN 114:248849

TI Ethylene-vinyl alcohol copolymer laminates

IN Negi, Taichi; Hirofuji, Satoshi

PA Kuraray Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08L023-26

ICS B32B027-28; C08L029-02; C08L077-00

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

Section cross-reference(s): 17, 37

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 02255747	A2	19901016	JP 1989-77670	19890328 <--
PRAI	JP 1989-77670		19890328		

AB Laminates with low gas permeability which do not form cracks and pinholes in high-speed thermal drawing, useful for food packaging, contain 60-95% 20-60:80-40 C2H4-vinyl alc. copolymer (I) and 40-5% m-xylylenediamine-based polyamides on .gtoreq.1 side of thermoplastics. Thus, a 80:20 blend of 32:68 I with poly(xylyleneadipamide) (II) (meta-para ratio 95:5) was coextruded with polystyrene (outer layer) and maleated EVA (adhesive layer) and vacuum molded at 130.degree. to give a 5-layered container with no cracks and gas permeability 0.6 mL-20 .mu.m/m2-day-atm; vs. cracks and 12.4, resp., without II.

ST container food plastic laminate; laminate plastic gas impermeable; ethylene copolymer laminate container; polyamide blend laminate container; vinyl alc copolymer laminate; blend plastic laminate container; xylylenediamine polyamide blend laminate; polystyrene laminate container

IT Food

(containers for, plastic blend laminates with low gas permeability for)

IT Polyamides, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(ethylene-vinyl alc. copolymer blends, in laminates with low gas permeability)

IT Containers

(for food, plastic blend laminates with low gas permeability for)

IT Packaging materials

(laminated films, gas-impermeable, contg. ethylene-vinyl alc. copolymer-polyamide blends, for food)

IT 9053-59-2, Adipic acid-m-xylylenediamine-p-xylylenediamine copolymer, sru 25718-71-2, Adipic acid-m-xylylenediamine-p-xylylenediamine copolymer

RL: USES (Uses)

(ethylene-vinyl alc. copolymer blends, in laminates with low gas permeability)

IT 9003-07-0, Noblen EX 6 9003-53-6, Styrol ET 61

RL: USES (Uses)

(laminates with polyamide blends, with low gas permeability)

IT 25067-34-9, Ethylene-vinyl alcohol copolymer 120543-85-3

RL: USES (Uses)

(polyamide blends, laminates with low gas permeability, for containers)

=>

⑫ 公開特許公報(A) 平2-255747

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 L 23/26
B 32 B 27/28
C 08 L 29/02
77/00

識別記号

LDM
102
LGU
LQS

庁内整理番号

7107-4J
6762-4F
6904-4J
7038-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)10月16日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑮ 発明の名称 エチレンービニルアルコール共重合体組成物および多層構造体

⑯ 特 願 平1-77670

⑰ 出 願 平1(1989)3月28日

⑱ 発 明 者 祢 亘 太 一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者 廣 藤 俐 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑳ 出 願 人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
㉑ 代 理 人 弁理士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

エチレンービニルアルコール共重合体組成物
および多層構造体

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン含有量20～60モル%のエチレンービニルアルコール共重合体(A)60～95重量%およびメタキシリレンジアミン基含有ポリアミド樹脂(B)40～5重量%からなるエチレンービニルアルコール共重合体組成物。

(2) (A)が、エチレン含有量20～60モル%、ビニルシラン系化合物含有量0.0001～0.5モル%である請求項1記載の組成物。

(3) 請求項1または2記載の組成物からなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を有する多層構造体。

(4) 熱可塑性樹脂が、下式で示される加熱延伸温度の範囲内で延伸可能なものである請求項3記載の多層構造体。

$$X - 10^{\circ}\text{C} \geq Y \geq X - 110^{\circ}\text{C}$$

但し、Xは、エチレンービニルアルコール共重合体の融点を、またYは加熱延伸温度℃を示す。

(5) 多層構造体が、共押出多層シートからの延伸熱成形物である請求項3または4記載の多層構造体。

(6) 多層構造体が、共射出成形バリソンからの延伸成形物である請求項3または4記載の多層構造体。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は、加熱延伸、特に加熱高速延伸操作時ピンホール、クラック、局所的偏肉などがなく、しかもガスバリアー性に優れた、エチレンービニルアルコール共重合体(以下EVOHと記す)組成物、およびそれを用いた多層構造体、とくに加熱延伸、さらには加熱高速延伸多層構造体に関する。

B. 従来の技術

EVOHは、今日、食品等の包装用フィルム、特に酸素、臭気、フレーバー等に対するバリアー

性が必要な食品、保香性を必要とする他の製品などに対する使用を目的とする分野において、有効性が認められている。そして、EVOHはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂層と、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体などで代表される各種接着性樹脂層とを積層してなる多層構造体の形で用いられる。

ところで、各種方法で製造した多層構造体(フィルム、シート、バリソンなど)を容器などに二次加工する場合、特にEVOHの融点以下で延伸成形を行う場合、EVOH層に小さなボイド、クラック、局所的偏肉などが多発し、その結果、成形容器の酸素バリアー性が大巾に悪化し、食品等の容器として使用に耐えない状況にあった。

そこで従来から、加熱延伸時に発生するEVOH層のピンホール、クラックなどを防止する目的で、EVOH層に各種可塑剤の添加(特開昭53-88067、特開昭59-20345)、ポリアミド系樹脂のブレンド(特開昭52-141785、特開昭58-36412)

等が検討されてはいるが、いずれの場合も、下記の点で十分満足すべきものではない事が判明した。すなわち、各種可塑剤の添加系においては、加熱延伸特性を充分改善する為には、可塑剤をEVOH100重量部に対して、10~20重量部添加する必要があり、ガスバリアー性の大巾な低下、EVOH層との層間接着強度の低下などの多くの問題があり使用に耐えない。

一方、ポリアミド系樹脂の添加系においては、EVOHとの化学反応性が大きい為か、成形物に多数のゲル状物の存在、顕著な着色などの為、使用に耐えない。また、ゲル着色が比較的少ないポリアミド系樹脂の添加系においては、EVOHとポリアミドとの相溶性が十分でない為か、見掛け上、良好な容器が得られるが、特に、加熱高速延伸成形時微少なピンホールが存在するためか、ガスバリアー性の測定値のバラツキが大きく、ガスバリアー性容器としての信頼性がなく、使用に耐えなかった。

それゆえ、透明性、高ガスバリアー性、及びガ

スバリアー性容器としての信頼性(バラツキ)が良好である、すなわち、加熱高速延伸成形時、EVOH層に微少なピンホール、クラック、偏肉などが生じない、EVOHの開発が重要な課題の一つである。

C. 発明が解決しようとする課題

本発明は、EVOHの優れたガスバリアー性をそこなうことなく、かつEVOH多層積層体を容器などに二次加工する場合に生じるEVOH層のクラック、ピンホール、局所的偏肉などの発生を防止し、高ガスバリアー性、及び信頼性の高いガスバリアー性を有するEVOH組成物、およびそれを用いた多層容器を提供するものである。

D. 課題を解決するための手段

前記課題は、エチレン含有量20~60モル%のEVOH(A)、あるいはとくにエチレン含有量25~60モル%、ビニルシラン系化合物含有量0.0001~0.5モル%のEVOH(A)60~95重量%およびメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(B)40~5重量%からなるEVOH組成物を用いる事によつて解

決される。

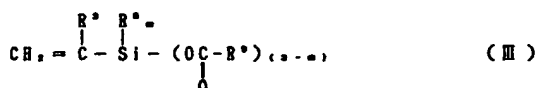
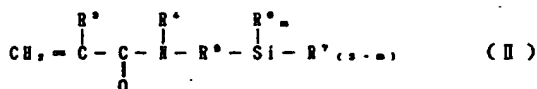
本発明者らは、種々の可塑剤、ポリマー等をEVOHにブレンドし、接着性樹脂、熱可塑性樹脂を配してなる各種多層シートを作製し、再加熱、延伸操作によつて、カップ、ボトルを得、該容器の外観及びガスバリアー性の測定を行った。一般に、EVOHの二次加工性、たとえば加熱高速延伸性を改善する方法としては、EVOHにブレンドする化合物、樹脂の特性が重要であり、加熱高速延伸性温度でEVOHにブレンドする化合物、樹脂が軟化あるいは溶解していることが必須条件とされていた。しかしながら、該ブレンドする化合物、樹脂は通常ガスバリアー性が悪く、加熱高速延伸性を改善するため、ブレンド率を高くする必要があり、その結果ブレンドされたEVOH組成物自身のガスバリアー性が悪化する問題があった。そこで、鋭意検討した結果、驚くべき事にメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂をEVOHにブレンドしたEVOH組成物は加熱高速延伸性が改善されるだけでなく、メタキシリレン基含有ポ

リアミド樹脂自身のガスバリアー性が高いためか、EVOHへのブレンド率を高くしてもブレンドされたEVOH組成物自身のガスバリアー性の悪化はほとんど問題なく、逆に加熱高速延伸性がますます改善される。しかしながら、該EVOH組成物層を含む多層構造体を比較的低い温度(100~150℃)で加熱高速延伸した場合、ときとして、透明性、あるいはガスバリアー性が悪化する場合があった。そこで本発明者らは、さらに検討を重ねた結果、驚くべき事に、EVOHとして、エチレン含有量20~60モル%、ビニルシラン系化合物含有量0.0001~0.5モル%のEVOH(A)を用いた場合、成形性が良好なだけでなく、透明性、ガスバリアー性の悪化もほとんどなく、さらに、ガスバリアー測定値のバラツキが少なく、信頼性の高い、高ガスバリアー性容器が得られる事を見出し本発明を完成するにいたった。

本発明において、EVOH(A)とは、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物であり、エチレン含有量20~60モル%、好適には25~50モル%、さ

らに酢酸ビニル成分のケン化度が90%以上、好適には95%以上のものが使用できる。エチレン含有量20モル%未満では熔融成形性が悪く、一方60モル%以上では、ガスバリアー性が不足する。また、けん化度が90%未満では、ガスバリアー性および熱安定性が悪くなる。また、EVOH(A)にビニルシラン系化合物が含有する場合は、その含有量は、0.0001~0.5モル%、好適には、0.005~0.2モル%である。シラン系化合物を含有するEVOHはエチレン-酢酸ビニル-ビニルシラン化合物共重合体をけん化することによって得られる。

またビニルシラン系化合物の含有量が0.5モル%を超えると、ゲル、ブツなどが多発し熱成形容器の外観が悪化するだけでなく、ガスバリアー性の信頼性も低下する。ところで、ビニルシラン系化合物としては、下記(I)、(II)および(III)で示される化合物が好適である。



[ただし、ここでnは0~1、mは0~2、R'は低級アルキル基、アリル基、またはアリル基を有する低級アルキル基、R''は炭素数1~40のアルコキシル基であり、そのアルコキシル基は酸素を含有する置換基を有していてもよい。R'''は水素またはメチル基、R''は水素原子または低級アルキル基、R'''はアルキル基または連続炭素原子が酸素もしくは窒素によって相互に結合された2箇の有機残基、R''は水素、ハロゲン、低級アルキル基、アリル基、またはアリル基を有する低級アルキル基、R'''はアルコキシル基またはアシロキシル基(ここでアルコキシル基またはアシロキシル基は酸素もしくは窒素を含有する置換基を有していてもよい。)、R''は水素、ハロゲン、低級アルキル基、アリル基、

またはアリル基を有する低級アルキル基、R''は低級アルキル基である。]さらに詳しく述べれば、R'は炭素数1~5の低級アルキル基、炭素数6~18のアリル基、または炭素数6~18のアリル基を有する炭素数1~5の低級アルキル基、R''は水素原子または炭素数1~5の低級アルキル基を示し、R'''は炭素数1~5のアルキル基または連続炭素原子が酸素もしくは窒素によって相互に結合された2箇の有機残基を示し、R''は水素、ハロゲン、炭素数1~5の低級アルキル基、炭素数6~18のアリル基、または炭素数6~18のアリル基を有する炭素数1~5の低級アルキル基を示し、R'''はアルコキシル基またはアシロキシル基(ここでアルコキシル基またはアシロキシル基は酸素もしくは窒素を含有する置換基を有していてもよい。)、R''は水素、ハロゲン、炭素数1~5の低級アルキル基、炭素数6~18のアリル基、または炭素数6~18のアリル基を有する炭素数1~5の低級アルキル基を示し、R'''は炭素数1~5の低級アルキル基を示す。そして、より具体的な化合物名としては、例えば、ビニル

メトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ、エトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランなどが用いられる。好適には、ビニルメトキシシラン、ビニルエトキシシランである。

さらに、本発明においてはEVOH(A)として、上記のEVOH以外にDSC測定において、2個以上の吸熱ピークを有し、あるいは／およびシラン含有量が0.0001~0.5モル%、好適には0.005~0.2モル%、含有してなる、エチレン含有量20~80モル%、好適には25~50モル%、けん化度90%以上、好適には95%以上のEVOHが効果的である。ここで、DSC測定(10℃/min.)において、2個以上の吸熱ピークを有するとは、独立した2個以上の吸熱ピークである必要は必ずしもなく、ピークが重なりショルダー状、こぶ状のピークであつてもよく、最大ピーク温度と最小ピーク温度との差が5℃以上、好適には7℃以上が効果的である。なお、熱処理などにより、吸熱ピーク温度が移動したり、ピークが発現、消失するようなピークは吸熱ピークには相当しない。

クは吸熱ピークには相当しない。

また、該EVOHには本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体[例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル((メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(メチル、エチル)など)、ビニルピロリドン(N-ビニルピロリドンなど)]を共重合体することも出来るし、さらに可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂(ポリアミド、部分けん化エチレン-酢酸ビニル共重合体など)をブレンドすることも自由である。また、本発明に用いるEVOHの好適なメルティンデックス(MI)(190℃、2100g荷重下)は0.1~50g/10min.、最速には0.5~20g/10min.である。

本発明において、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂とは、メタキシリレンジアミンと全量の80%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、炭素数が6~10個のα,ω-脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位

を分子鎖中に少なくとも70モル%含有した重合体である。これらの重合体の例としては、ポリメタキシリレンアジバミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド等のような単独重合体、およびメタキシリレン/パラキシリレンアジバミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体、などのような共重合体、ならびにこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンのような脂環式ジアミン、パラ-ビス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような脂肪族ジアミン、テレフタル酸のような脂肪族ジカルボン酸、ε-カプロラクタムのようなラクタム、γ-アミノヘブタン酸のようなω-アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等とを共重合した共重合体等が挙げられる。上記の共重合体において、パラキシリレンジアミンは全キシリレンジアミンに対して80%以下であり、好適には、75%以下である。またキシリレンジアミンと脂肪族

ジカルボン酸とから生成された構成単位は分子鎖中において少なくとも70モル%以上、好適には、75モル%以上である。また、これらのポリマーにたとえばナイロン8、ナイロン8-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6-12等の重合体、帯電防止剤、滑剤、耐ブロッキング剤、安定剤、染料、顔料等を含有してもよい。そして、該メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂の相対粘度(96%硫酸溶液(1g/100ml)、25℃)は1.0~5dl/g、さらには1.5~4dl/gあることがのぞましい。

また、EVOH(A)へのメタキシリレン基含有性ポリアミド樹脂(B)の添加量に関しては、(A)と(B)の含有量に対し5~40重量%、好適には7~35重量%である。添加量が5重量%未満では成形性の改善効果が十分でなくクラック、ムラが発生しやすい。一方、40重量%こえるとガスバリアー性および透明性が低下し、使用に耐えない。EVOHとメタキシリレン基含有性ポリアミド樹脂とのブレンド組成物の260℃、2190g荷重下での熔融粘

性指数(MFI)は1~100g/10min.、好適には、5~80g/10min.である。

EVOHとメタキシリレン基含有性ポリアミド樹脂とをブレンドする方法に関しては、特に限定されるものではないが、EVOHとメタキシリレン基含有性ポリアミド樹脂とをドライブレンドしてそのまま使用する、あるいはより好適にはパンバリーミキサー、単軸又は二軸スクリーウ押出し機などでペレット化、乾燥する方法等がある。ブレンドが不均一であつたり、またブレンドペレット化操作時にゲル、ブツの発生、混入があると加熱延伸成形時EVOH組成物層の破れ、クラック、ムラが発生する可能性が大きい。従つて、ブレンドペレット化操作時混練度の高い押出し機を使用し、ホッパー口を窒素の存在下にシールし、低温で押出しする事が望ましい。また、ブレンド、ペレット化する際、他の添加剤(可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、ファイラー、他の樹脂など)を本発明の目的が阻害されない範囲で使用する事は自由である。特に、ゲル発生防止

ガラス転移温度(Tg)が室温以下となる為、成形物の形状、寸法安定性が悪く使用に耐えない。

本発明においてEVOH組成物と該熱可塑性樹脂とを多層化するために、使用される接着性樹脂としては、EVOH組成物層と該熱可塑性樹脂層とを強固に接着するものであれば、特に限定されるものではないが、不飽和カルボン酸又はその無水物(無水マレイン酸など)をオレフィン系重合体または共重合体[ポリエチレン(低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(SLDPE))、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル(メチルエステル、またはエチルエステル)共重合体]にグラフトしたものが、好適にもちいられる。

本発明のEVOH組成物は、周知の溶融成形法、圧縮成形法によりフィルム、シート、ボトル、などの任意の成形品に成形する事が出来るが、前述したとおり、該成形物を多層構造体の一層として使用するとき、顕著な特徴が発揮されるので、以

対策として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩(たとえば、ステアリン酸カルシウムなど)の一種または二種以上を0.01~1重量%添加する事は好適である。

次に、本発明のEVOH組成物を、多層構造体、とくに加熱延伸多層構造体に使用する場合について説明する。本発明のEVOH組成物からなる層の少なくとも片面に積層する熱可塑性樹脂とは、下記の温度で延伸成形可能な樹脂であれば良く、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、熱可塑性ポリエステル系樹脂などが好適なものとして挙げられる。

$$X - 10^{\circ}\text{C} \geq Y \geq X - 110^{\circ}\text{C}$$

但し、XはEVOHの融点を、またYは加熱延伸温度でを示す。Yが(X-10)でより高い場合は、加熱延伸成形時EVOHが軟化、融解する為、添加剤を加え無くても成形が可能である。一方、Yが(X-110)でより低い場合、熱可塑性樹脂の

下この点について説明を加える。

まず、多層構造体を得る方法としては、該EVOH組成物と熱可塑性樹脂とをししばしば接着性樹脂を介して押出ラミネート法、ドライラミネート法、共押出ラミネート法、共押出シート成形法、共押出パイプ成形法、共射出成形法、溶液コート法などにより積層体を得、次いで該積層体を真空圧空深絞り成形、二軸延伸ブロー成形などにより、EVOHの融点以下の範囲で再加熱し延伸操作を行う方法、あるいは、該積層体(フィルム又はシート)を二軸延伸機に供し、加熱延伸する方法、さらにはEVOH組成物と熱可塑性樹脂とを共射出二軸延伸ブローする方法などがあげられる。

さらに、多層構造体の厚み構成に関しても、特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等を考慮した場合、全厚みに対するEVOH組成物層の厚み比率は2~20%程度が好適である。また、多層構造体の構成としては、EVOH組成物層/接着性樹脂層/熱可塑性樹脂層、熱可塑性樹脂層/接着性樹脂層/EVOH組成物層、熱可

塑性樹脂層／接着性樹脂層／EVOH組成物層／接着性樹脂層／熱可塑性樹脂層、熱可塑性樹脂層／接着性樹脂層／EVOH組成物層／接着性樹脂層／熱可塑性樹脂層／接着性樹脂層／EVOH組成物層が代表的なものとしてあげられる。両外層に熱可塑性樹脂層を設ける場合は、該樹脂が異なっているてもよいし、また同じものでもよい。また成形時発生するトリムなどのスクラップを熱可塑性樹脂層にブレンドしたり、別途回収層をもうけて再使用される場合もある。

本発明において、加熱延伸多層構造体とは前記したとおり、加熱延伸する事により得られるカップ、ボトルなどの容器あるいはシート、フィルム状物であり、また加熱とは該多層構造体を加熱延伸に必要な温度に所定の時間放置し、該多層構造体が熱的にほぼ均一になる様に操作する方法であればよく、操業性を考慮して、種々のヒーターで加熱、均一化する方法が好ましい。

加熱操作は、延伸と同時にこなってもよいし、また延伸前に行っても良い。ただし、加熱延伸操

成物を多層構造体に成形する工程においては、EVOHの含水率は0.01～1重量%と可能な限り低いほうが望ましい。一方多層構造体の熱成形においては、EVOH組成物層の含水率は0.001～0.2重量%と、さらに低いほうが加熱延伸成形性の面で好適である。

このようにして得られた本発明の加熱延伸多層構造体は、EVOH組成物層にピンホール、クラック、偏肉がみられないので、ガスバリアー性がきわめて良く、バラツキのほとんどない非常に良好な食品包装用容器、あるいは保香性を要求される容器などに有効である。

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、これによりなんら限定されるものではない。

E. 実施例

実施例 I

エチレン含有量32モル%、トリメトキシビニルシラン含有量0.015モル%、けん化度99.4%、メルトインデックス(MI 190℃、2160g荷重)1.3g/10min.のEVOH(A)80重量部、メタキシリレン

作を行う原反シートは可能な限りシート成形直後(1～3日以内)の物が好ましく、またEVOH組成物層への吸湿(0.2%以下)を防止し、さらに出来るだけ速く(2℃/sec.以上)シートを昇温する事も重要であり、この条件を外れると、時として、クラック、ムラ、透明性不良、ガスバリアー性のバラツキが増すなどの異常が発現する場合があるので注意が必要である。

また、延伸操作とは、熱的に均一に加熱された多層構造体をチャック、プラグ、真空力、圧空力などにより容器、カップ、ボトル、フィルム状に均一に成形する操作を意味し、一軸延伸、二軸延伸(同時または逐次)のいずれでも採用できる。また、延伸倍率、延伸速度は目的に応じて適宜選択できるが、本発明において高速延伸とは、延伸速度が $5 \times 10^3\%/\text{min.}$ 以上の高速で均一に延伸する方法を意味し、必ずしも成形品が配向している必要はない。

また、本発明において、EVOHの含水率については、EVOH組成物を作る工程、あるいは組

成含有ポリアミドとして、ポリメタキシリレンアジバミド(メタキシリレン/パラキシリレン重量比=95/5)20重量部を、二軸スクリュータイプ、ベント式40φ押出機に入れ、窒素存在下、270℃で押出しペレットを行った。この時、ペレットのMI(190℃、2160g荷重下)は2.5g/10min.であつた。

該ペレットを用いて3種5層共押出装置にかけ、多層シート(ポリスチレン樹脂層/接着性樹脂層/EVAL組成物層/接着性樹脂層/ポリスチレン樹脂層)を作成した。シートの構成は両最外層のポリスチレン樹脂層(出光石化 出光スチロール ET-61)が800μ、また接着性樹脂層(東ソメルセン M-5420、マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体)が各50μ、さらに中間層(EVOH組成物層)が50μである。得られたシートを真空圧空熱成形機にかけ(延伸速度 $9 \times 10^3\%/\text{min.}$)、120℃で成形をおこなった。

得られた成形物はクラック、ムラ、偏肉もなく、外観も良好であつた。この容器を20℃-65%RHに

調湿し、ガスバリアー性を測定した所(モコン社製10/50型)、 $0.5\text{cc}\cdot 20\mu/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{ata}$ と非常に良好なガスバリアー性を示すだけでなく、20サンプル測定した時の測定値のバラツキ($R = \text{最大値} - \text{最小値}$)が0.1と非常に小さく、信頼性の高い高ガスバリアー性容器であった。

実施例2～5、および比較例1～4

表1に示す以外は、実施例1の条件で容器を得た、その結果を表1に示す。

以下余白

表 1

	組 成 物					多層構成—厚反シート					熱 成 形 容 器 の 特 性			
	EVOH(A)		97iF(B)	(A)+(B) 組成物	M I g/ 10min	最外層	接着層	EVOH層	接着層	最内層	外 層		ガスバリアー性	
	エチレン 含有量 モル%	ビニル シラン モル%	純粋組成 (B)	(B) (A)+(B) 重量%		425 μ	50 μ	50 μ	50 μ	425 μ	クラック ムラ	濁り	平均 R = 最大—最小 cc.20 $\mu/\text{m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{ata}$	
実施例1	32	0.015	組成物1	20	2.4	PS1	Ad1	組成物	Ad1	PS1	なし	なし	0.5	0.1
2	45	0.015	組成物1	20	7.8	PS1	Ad1	組成物	Ad1	PS1	なし	なし	2.5	0.2
3	32	—	組成物1	20	1.3	PS1	Ad1	組成物	Ad1	PS1	なし	多少濁り	0.6	0.2
4	32	0.015	組成物1	20	1.3	PS2	Ad1	組成物	Ad1	PS2	なし	なし	0.5	0.1
5	32	0.015	組成物2	20	1.3	PS1	Ad1	組成物	Ad1	PS1	なし	なし	0.7	0.2
6	32	0.015	組成物1	20	2.4	PP	Ad2	組成物	Ad2	PP	なし	なし	0.5	0.1
比較例1	32	—	—	—	1.3	PS1	Ad1	EVOH	Ad1	PS1	クラック	なし	12.4	25.6
2	32	0.6	組成物3	20	0.6	PS1	Ad1	組成物	Ad1	PS1	ゲル	濁り	2.9	13.6

PS1 出光石化 出光スチロール ET-61 (高耐衝撃性ポリスチレン)

PS2 旭 ダウ スタイロン 691 (透明性ポリスチレン)

PP 三 菱 油 化 ノーブレン EX-6 (透明性ランダムポリプロピレン)

Ad1 東洋ソーダ メルセン M-5420 (無水マレイン酸酸性エチレン—酢酸ビニル共重合体)

Ad2 三井石油化学 アドマーQP-500 (無水マレイン酸酸性ポリプロピレン)

組成物1 ポリメタキシリレンアジパミド(メタキシリレン/パラキシリレン重量比=95/5)

組成物2 組成物1にポリエチレングリコール2.5重量%共重合した樹脂

組成物3 6-66ポリアミド

F. 発明の効果

本発明は、加熱延伸、特に加熱高速延伸操作時ピンホール、クラック、ムラ、局所的偏肉などがなく、しかもガスバリアー性およびその信頼性に優れた、EVOH樹脂組成物、およびそれを用いた加熱延伸多層構造体を提供することにある。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 堅